Abkömmlinge des 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAUR. BAT. BIBL.

Von

Robert Benjamin Forster
aus Dublin (Irland).

Tag der Promotion: 7. März 1911.

166

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

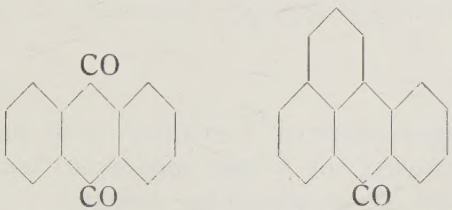
Meiner Frau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0169

A. Einleitung.

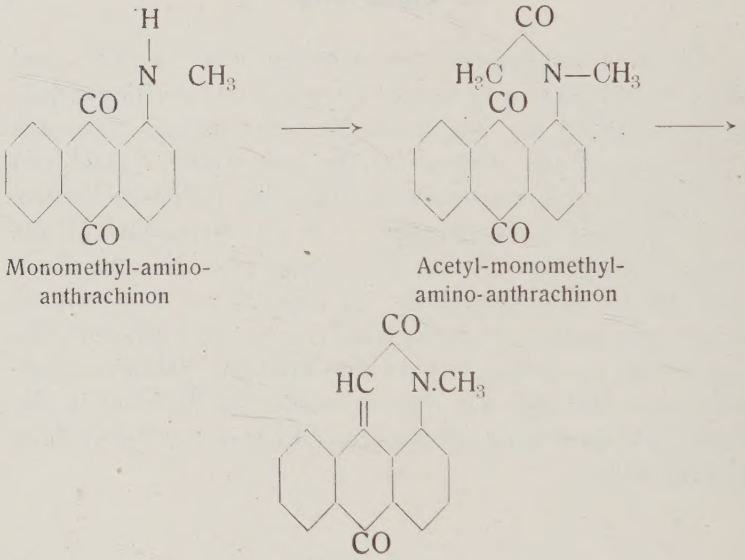
Bis zum Erscheinen der Arbeiten von Sachs[1] und seinen Mitarbeitern war unsere Kenntnis der Periringschlußverbindungen in der Naphtalinreihe sehr gering. Dagegen kannte man in der Anthracenreihe eine große Anzahl von interessanten und, was noch wichtiger ist, technisch brauchbaren ähnlichen Verbindungen, z. B. das Benzanthron[2], die Muttersubstanz einer Klasse von Küpenfarbstoffen der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Es entsteht aus dem Anthrachinon oder Anthranol durch Kondensation mit Glycerin. In diesem Falle vereinigen sich die drei Kohlenstoffatome des aliphatischen Alkohols mit dem aromatischen Molekül in der Weise, daß ein neuer sechsgliedriger Ring in der Peristellung gebildet wird:



Die sogenannten Algolfarbstoffe, für welche eine Reihe von Patenten von Friedr. Bayer & Co. erworben wurden, sind ebenfalls Verbindungen von diesem Typus. Hier be-

1. Annalen der Chemie, Bd. 365, 53—166 (1908).
2. Ber. d. d. Chem. Ges., 38, 194 (1905).

nutzte man das 1-Amino-anthrachinon als Ausgangsmaterial, führte es zuerst in die Monomethylaminoverbindung über, acetylierte diese dann und bewirkte schließlich durch Wasserabspaltung intramolekularen Ringschluß. So entsteht ein stickstoffhaltiges Ringsystem in der Peristellung[3]:

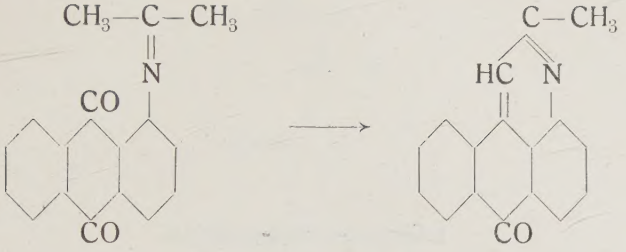


Nach einem anderen Verfahren[4] wird das 1-Amino-anthrachinon zuerst mit Aceton kondensiert und darauf die intramolekulare Wasserabspaltung bewirkt:

---

3. D. R. P. 192 201, Chem. Zentralbl., 1908, I, 571; vgl. D. R. P. A. F. 23 111, Zeitschr. f. Farb.-Ind., 1908, 260.

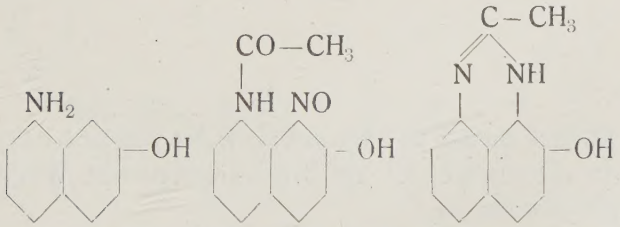
4. D. R. P. 185 548, Chem. Zentralbl., 1907, II, 863.



Andere Periringschlüsse sowohl in der Anthracen- wie in der Naphtalinreihe sind in der oben erwähnten Arbeit von Sachs mitgeteilt.

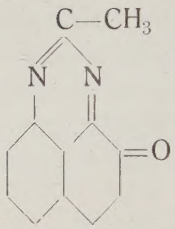
Seitdem diese Abhandlung von Sachs und seinen Mitarbeitern erschienen ist, sind einige neue Periringschlußverbindungen in der Literatur beschrieben worden.

Unter diesen befinden sich das 9-Oxy-2-methyl-perimidin und das 9-Chino-2-methyl-perimidin, die von Kehrmann und Engelke dargestellt worden sind. Das Ausgangsmaterial in diesem Fall war das 1,7-Amino-naphtol. Dieser Körper wurde zuerst acetyliert, dann nitrosiert und reduziert. Hierbei entstand zunächst das 1-Acetyl-amino-7-oxy-8-nitroso-naphtalin, dann das 9-Oxy-2-methyl-perimidin, welches durch Oxydation in die chinoïde Verbindung überführt wurde.



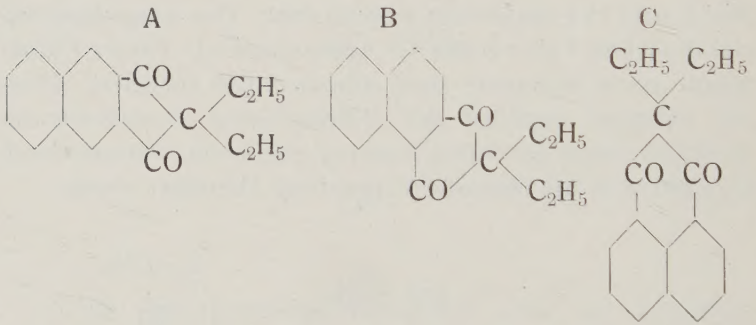
1,7-Amino-naphtol | 1-Acetylamino-7-oxy-8-nitroso-naphtalin | 9-Oxy-2-methyl-perimidin

5. Ber. d. d. Chem. Ges., 42, 350 (1909).



9-Chino-2-methyl-perimidin

Durch Kondensation von Naphtalin mit Diäthyl-malonylchlorid erhielten ferner Freund und Fleischer[6] drei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ von ganz verschiedenem Habitus. Der eine (A) ist ein weißer kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 120,5—122°, der zweite (B) ist auch fest, aber gelb gefärbt und schmilzt bei 79—81°, der dritte (C) ist ein schweres Oel.



Endlich sei das Perylen erwähnt, das von Scholl, Seer und Weitzenböck[7] auf drei verschiedenen Wegen dargestellt worden ist.

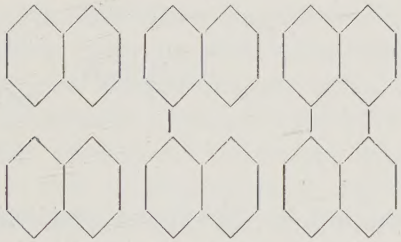
1. Aus 1,1-Dinaphtyl durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid:

---

6. Annal. d. Chem., 373, 299 (1910).
7. Ber. d. d. Chem. Ges., 43, 2202—2208 (1910).

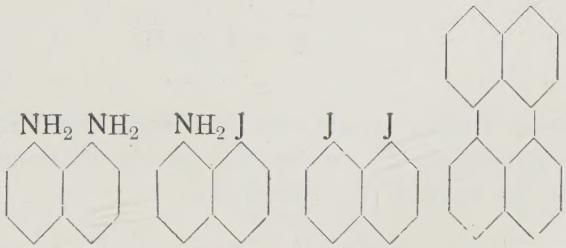
Dinaphtyl Perylen

2. Aus Naphtalin durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid:



Naphtalin Dinaphtyl Perylen

3. Aus Naphtylendiamin, das zunächst in Peri-jod-naphtylamin, dann in Peri-dijod-naphtalin und schließlich in das Perylen überführt wurde:



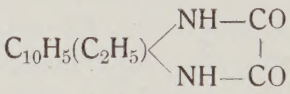
Naphtylen-diamin peri-Jod-naphtylenamin peri-Dijod-naphtalin Perylen

Unter den länger bekannten Periringkörpern in der Naphtalinreihe finden sich zwei sehr interessante Körper,

welche merkwürdigerweise schon vor ungefähr 30 Jahren von dem portugiesischen Chemiker de Aguiar[8] dargestellt wurden. Indem er salpetrige Säure auf 1,8-Naphtylen-diamin einwirken ließ, erhielt er eine rote Verbindung, der nach unseren heutigen Kenntnissen die Konstitution I zukommt (Azoimid), und beim Erhitzen desselben Ausgangsmaterials mit einem Ueberschuß von Oxalester bekam er einen Körper, dem er die Formel II zuschrieb:

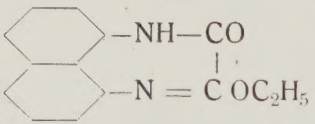
I

II



R. Meyer und W. Müller[9] bestätigten die analytischen Resultate de Aguiars bei ihrer Nachprüfung des Oxalesterprodukts, stellten aber für diese Verbindung die Formel (III) auf:

III



Dieser Körper wurde sehr gründlich von Sachs und Voß[10] untersucht, die zeigten, daß die Konstitution der Verbindung der Formel (IV) entspricht.

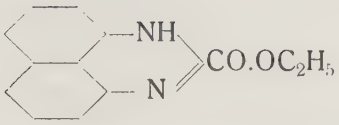
---

8. Ber. d. d. Chem. Ges., 7, 309 (1874); vergl. Annal. d. Chem., 247, 365 (1888).

9. Ber. d. d. Chem. Ges., 30, 775 (1897).

10. Annal d. Chemie, 365, 96—117 (1908); vergl. Voß, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut (1908).

IV



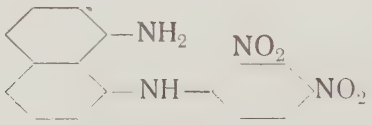
Diese Formel enthält einen sechsgliedrigen Ring anstelle eines siebengliedrigen Ringes, wie er von de Aguiar, sowie von Meyer und Müller vorgeschlagen worden war. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß sich in allen Kondensationsprodukten, die aus Naphtylendiamin von Sachs und seinen Mitarbeitern dargestellt wurden, in keinem Falle ein Ring von mehr als sechs Gliedern befindet.

Die Farbe des Methylierungsprodukts von dem oben erwähnten roten Azoimid (siehe oben Formel I) ist auffälligerweise blau. Die vorliegende Untersuchung sollte erweisen, ob Substitution des Imidwasserstoffes durch Kohlenstoff-Radikale Einfluß auf die Farbe hat, ferner ob bei Vorhandensein eines großen substituierenden Radikals die Ringschlußbildung in der Peristellung erschwert ist.

B. Theoretischer Teil.

Zum Schluß der oben erwähnten Arbeit von Sachs[11] und seinen Mitarbeitern findet sich das Kondensationsprodukt von 2,4-Dinitrophenyl-l-chlorbenzol und 1,8-Naphtylendiamin beschrieben, nämlich das 2,4-Dinitrophenyl-l-aminonaphtyl-8-amin (V):

V

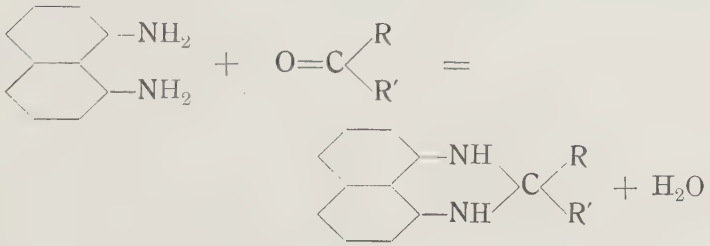


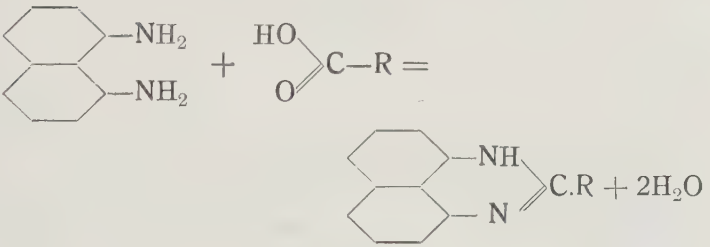
Diese Substanz bildete das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Ich stellte mir die Aufgabe, den Körper mit geeigneten Substanzen, hauptsächlich Carbonyl- und Carboxylkörpern, zu ähnlichen Produkten zu kondensieren, wie sie mit dem unsubstituierten 1,8-Naphtylen-diamin als Ausgangsmaterial in so großer Zahl erhalten wurden.

Es zeigte sich, daß das Dinitrophenyl-amino-naphtylamin nicht so reaktionsfähig ist, wie das Naphtylen-diamin selbst. Es gelang mir nicht in jedem einzelnen Fall, Ringschlußverbindungen zu erhalten. Auch in denjenigen Fällen, wo Ringschlüsse stattfanden, traten diese nur schwer ein. Dies wird ohne Zweifel durch die Anwesenheit der Dinitrophenylgruppe in dem Naphtalinkörper bewirkt.

11. Annal. d. Chemie, 365, 166 (1908).

Nach Voß[12] reagiert das unsubstituierte Naphtylendiamin nach folgenden allgemeinen Gleichungen, wenn es sich mit einem Carbonylkörper (1) oder mit einem Carboxylkörper (2) kondensiert:

(1) 

(2) 

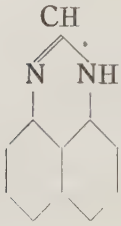
Ich untersuchte die Kondensationsprodukte, die das Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin mit Monocarbonsäuren, mit Kohlesäurederivaten, mit Dicarbonsäuren, mit Carbonylkörpern und endlich mit Phenylsenföl und mit Phenylisocyanat lieferte.

Betrachten wir zuerst die Einwirkung von Monocarbonsäuren auf den Dinitrokörper, zunächst von Ameisensäure. Bei halbstündigem Kochen von Naphtylendiamin mit Ameisensäure (auch in verdünnter Lösung) am Rückflußkühler hatte Sachs[13] einen Körper erhalten, der (wie wir nach Gleichung [2] erwarten sollten) die Konstitution VI hat, und welchem er den Namen Perimidin gab.

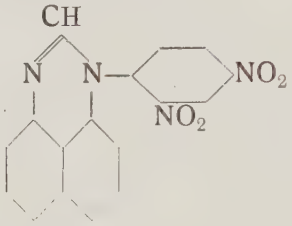
12. Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut (1908).
13. Annal. d. Chemie, Bd. 365, 83 (1908).

Um das Analogon mit dem Dinitrokörper darzustellen, war es nötig, wasserfreie Ameisensäure anzuwenden und 8 Stunden lang zu kochen. Nach diesem Verfahren erhielt ich einen Körper, dem die Formel VII und der Name 1-(2,4)-Dinitrophenyl-perimidin zukommt:

VI



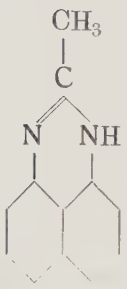
VII



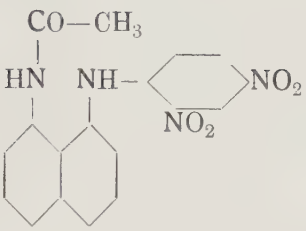
Die neue Verbindung ist, wie wir erwarten konnten, nicht so stark basisch wie Perimidin selbst; denn auf Zusatz von soviel Ammoniak zu der Ameisensäurelösung, daß schwach saure Reaktion bestehen bleibt, erhielt ich nicht das ameisensaure Salz wie mit Perimidin, sondern die freie Base. Auf Zusatz von Wasser fällt diese auch aus. Doch kann man ein wohldefiniertes kristallinisches Pikrat erhalten, wenn man Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zu der methylalkoholischen Lösung des Kondensationsproduktes fügt.

Mit Essigsäureanhydrid geht die Reaktion in einer anderen Weise vor sich. Statt einen Körper von dem Typus VIII (2-Methyl-perimidin) erhielt ich 8-Acetylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin (IX), indem kein Ringschluß eintrat und nur ein Molekül Wasser abgespalten wurde.

VIII



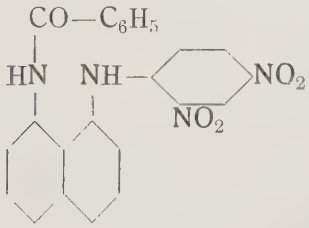
IX



Ob man die beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken läßt, oder ob man die Reaktion in der Hitze durchführt, ist für das Resultat des Versuchs gleichgültig: es entsteht in beiden Fällen das gleiche Produkt.

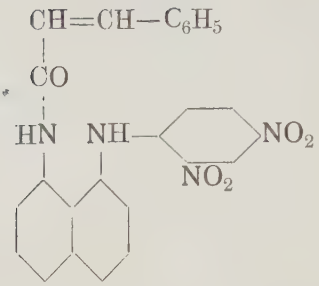
Die Kondensation mit Benzoesäure spielt sich in der gleichen Weise ab, wie die mit Essigsäure. Auch in diesem Fall trat kein Ringschluß ein, wie bei der Kondensation von Benzoesäure und Naphtylendiamin, sondern es wurde ein Körper von der Zusammensetzung des 8-Benzoylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin (X) erhalten.

X



Mit Zimtsäure erhielt ich das analoge 8-Cinnamoyl-amino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin (XI).

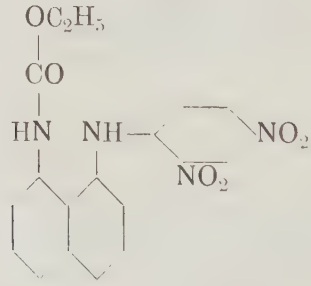
XI



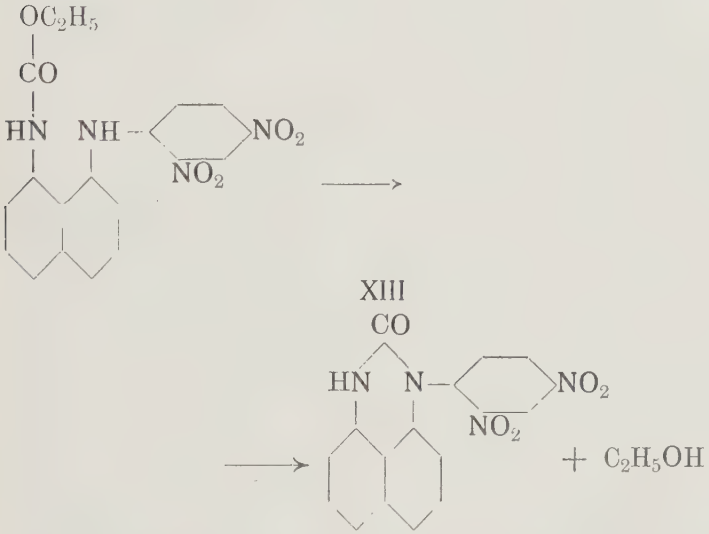
Wie wir in den drei letzten Reaktionen gesehen haben, wurde die substituierte Aminogruppe von verschiedenen Monocarbonsäuren nicht angegriffen, und es bildeten sich keine Perimidinderivate, wie man nach dem Verhalten des Dinitrokörpers gegen Ameisensäure und den analogen Reaktionen mit unsubstituiertem Naphtylen-diamin hätte erwarten sollen.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf den Dinitrokörper bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich in quantitaver Ausbeute das salzsaure Salz einer Substanz, welcher die Formel (XII) entspricht, also Carboxyäthyl-2,4-dinitrophenyl-naphtylendiamin-(1,8). Das salzsaure Salz, das viel unlöslicher ist, als die freie Base selbst, läßt sich nicht umkristallisieren, ohne daß Salzsäure abgespalten wird.

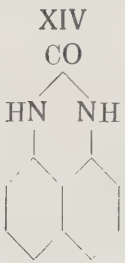
XII



Erhitzt man aber den Dinitrokörper mit einem Ueberschuß von Chlorkohlensäureester im Bombenrohr mehrere Stunden auf 100°, so erhält man die freie Base (XII). Diesen Körper erhitzte ich unter vermindertem Druck ca. $1^1/_2$ Stunden etwas über seinem Schmelzpunkt. In dieser Weise gelang es mir, ein Molekül Alkohol abzuspalten und das 2,4-Dinitrophenyl-dihydroperimidon (XIII) in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnen:



Das analoge unsubstituierte Dihydroperimidon (XIV)



ist auf folgenden Wegen bereits dargestellt worden:

1. von Sachs und Damm[14] beim bloßen Erhitzen von Naphtylendiamin und Chlorkohlensäureäthylester in Benzollösung auf dem Wasserbad;

2. beim Einwirken von Kaliumcyanat auf salzsaures Naphtylendiamin;

3. von Sachs und Mylo[15] beim Einwirken von Phosgen auf Naphtylendiamin;

4. von Sachs und Voß[16] beim Erhitzen von Kohlensäuremethylester und Naphtylendiamin im Bombenrohr auf 130° oder beim Kochen beider Komponenten am Rückflußkühler.

Ich versuchte, Dinitrophenyl-dihydroperimidon durch die beiden zuletzt erwähnten Methoden darzustellen. Mit Phosgen trat Reaktion ein, aber recht langsam. Um eine gute Ausbeute zu bekommen, muß man beide Komponenten ca. 10 Tage aufeinander einwirken lassen. Es ist mir aber nicht gelungen, Kohlensäuremethylester und den Dinitrokörper in Reaktion zu bringen. Nach fünftägigem Erhitzen der beiden Komponenten im geschlossenen Rohr fand ich den Dinitrokörper unverändert vor.

Durch Kondensation des Dinitrokörpers mit Oxalsäureäthylester hatte man erwarten können, eine Substanz zu erhalten, die als das Analogon des Aguiarischen Körpers (IV S. 11) anzusprechen wäre. Diese Verbindung (XV) entstand wirklich, aber nur als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt erhielt ich immer das Dinitrophenyl-amino-oxalsäure-ester-naphtalid (XVI).

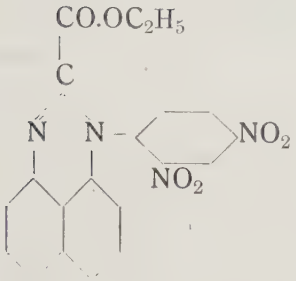
---

14. Annal. d. Chemie 365, 136 (1908); vergl. Damm, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut 1910.

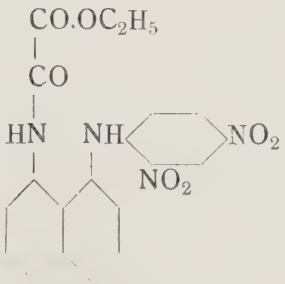
15. Annal. d. Chemie, Bd. 365, 135 (1908).

16. Annal. d. Chemie, 365, 136 (1908); vergl. Voß, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut 1908.

XV



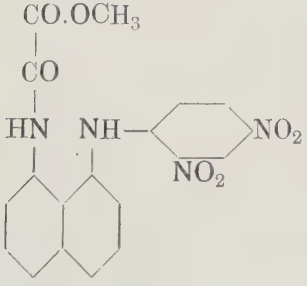
XVI



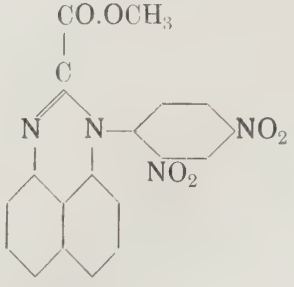
Die Versuche, die Verbindung (XV) als Hauptprodukt zu gewinnen, schlugen fehl. Zwar wird die Verbindung (XVI) beim Erhitzen unter vermindertem Druck verändert, aber die Versuche führten zu keinem positiven Ergebnis. Auch versuchte ich, die Verbindung (XVI) zu verseifen, erhielt aber dabei den Dinitrokörper unverändert wieder (bestimmt durch Schmelzpunkt und Analyse).

Die Kondensation des Dinitrokörpers mit Oxalsäure-methylester erfolgt in derselben Weise, wie mit Oxalsäureäthylester, und lieferte die Verbindung (XVII): Dinitrophenyl-amino-oxalsäure-methylester-naphtalid. Von einem Produkt, das der Formel (XVIII) entspricht, ließ sich nichts finden.

XVII



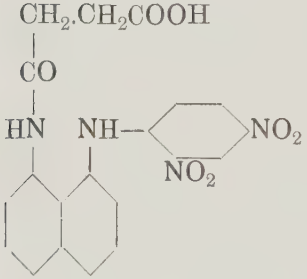
XVIII



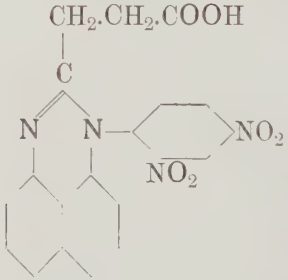
Mit Bernsteinsäure verläuft die Reaktion in zwei Stufen, und man kann, je nachdem man die beiden Kom-

ponenten kürzere oder längere Zeit aufeinander einwirken läßt, eine Verbindung mit einer offenen Kette oder mit einem geschlossenen Ring erhalten. Kocht man z. B. den Dinitrokörper mit der berechneten Menge Bernsteinsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde lang in Eisessig, so erhält man den gelben Körper XIX: 1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-bernsteinsäure-semi-8-naphtalid; kocht man jedoch dieselbe Lösung 4 Stunden lang, so bekommt man den roten Körper (XX): 1-(2,4-Dinitrophenyl)-perimidyl-2-propionsäure, das Analogon von der schon von Sachs und Meyerheim[17] dargestellten Permidyl-propionsäure (XXI).

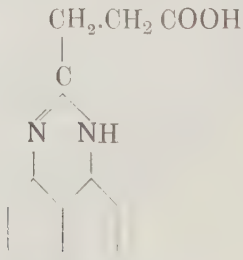
XIX



XX



XXI



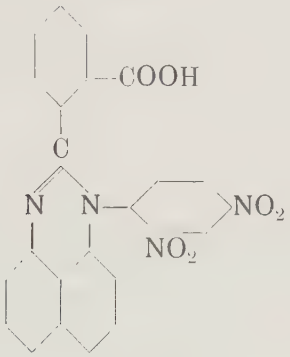
Es ist merkwürdig, daß beide Bernsteinsäure-Kondensationsprodukte denselben Schmelzpunkt haben; jedoch

17. Annal. d. Chemie, Bd. 365, 131 (1908).

schmilzt die Verbindung XIX unter Zersetzung und die Verbindung XX, ohne sich zu zersetzen.

Am leichtesten findet die Kondensation unter Ringschließung mit Phthalsäure statt. Man braucht nur den Dinitrokörper mit der berechneten Menge Phthalsäureanhydrid kurze Zeit in Eisessig zu kochen. Das 1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin (XXII) fällt schon in der Hitze in analysenreinem Zustande aus.

XXII



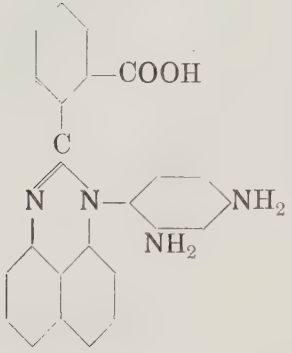
Diese Verbindung versuchte ich zu reduzieren, und zwar:

1. In Pyridinlösung mit Zinnchlorür;
2. mit alkoholischer Kalilauge und Schwefelwasserstoff;
3. mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub;
4. mit alkoholischem Schwefelammonium;
5. mit Zinkstaub und Eisessig.

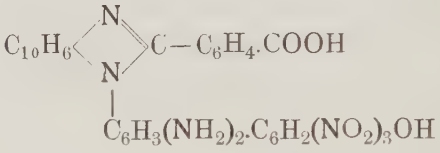
Die ersten vier Methoden führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die letzte Methode jedoch lieferte eine amorphe Substanz, die in reinem Zustand weiß erscheint, aber sich rasch braun färbt. In dem letzteren Zustand gab sie annähernd richtige analytische Resultate für die Formel XXIII. Beim Zusammengeben der Essigsäurelösung der Base und einer alkoholischen Pikrinsäurelösung erhält man

ein beständiges Pikrat, dessen Analysenzahlen auf eine Verbindung der Formel XXIV stimmten.

XXIII

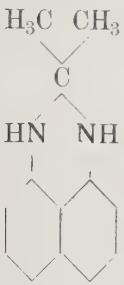


XXIV

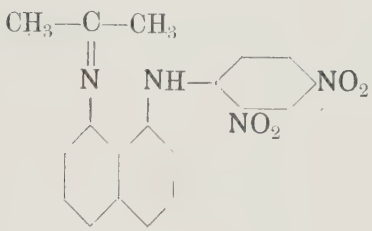


Während also die im vorstehenden skizzierten Kondensationen des Dinitrokörpers mit Carbonsäuren ungefähr analog, nur erschwert, verliefen, wie die des unsubstituierten Naphtylendiamins, findet die Reaktion mit Carbonylgruppen in einer ganz anderen Weise als mit Naphtylendiamin statt. In dem letzteren Fall tritt der Ketonsauerstoff mit je einem Wasserstoffatom der beiden Aminogruppen aus unter Ringschluß und Bildung eines Dihydroperimidins, indem das Naphtylendiamin sich mit Aceton und ähnlichen Ketonen zu säurebeständigen Verbindungen vom Typus XXV kondensiert. Mit dem Dinitrokörper tritt nur die unsubstituierte Aminogruppe mit der Carbonylgruppe in Reaktion, und zwar in der Art von der vorher (S. 7) erwähnten Kondensation vom Aminoanthrachinon und Aceton. Aceton lieferte einen Körper, dessen Konstitution die Formel (XXVI) wiedergibt, und die Kondensation mit Acetophenon das analoge Produkt der Formel (XXVII).

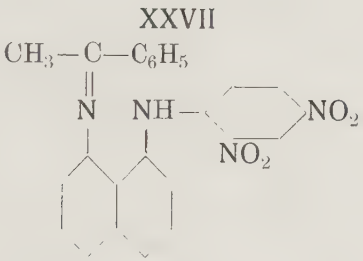
XXV



XXVI



XXVII



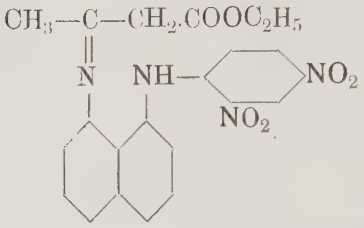
Beide Verbindungen sind gut definierte, kristallinische Substanzen und in trockenem Zustand sehr beständig; durch Essigsäure werden sie aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur wieder gespalten. Läßt man die Verbindung (XXVI) bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger alkoholischer Lösung stehen, so wird sie auch dann bereits nach einiger Zeit gespalten.

In seinem Verhalten gegen den Dinitrokörper reagiert der Acetessigester wie ein substituiertes Aceton. Läßt man die beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, oder kocht man sie zusammen, so erhält man dieselbe Substanz: Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetessigesters (XXVIII). Wie die Kondensationsprodukte (XXVI) und XXVII) wird sie schon von Essigsäure gespalten.

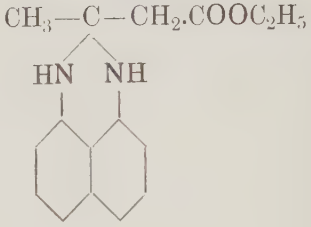
Bei der Einwirkung von Acetessigester auf Naphtylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur erhielten Sachs und

Schwabacher[18] den Körper (XXIX), erhitzten sie jedoch die beiden Komponenten wenige Minuten zum Sieden, so bildete sich die Substanz XXX.

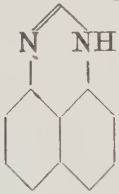
XXVIII



XXIX

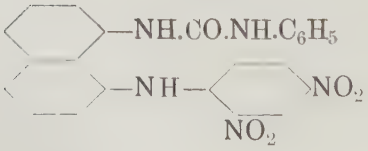


XXX

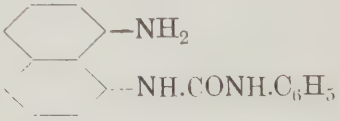


Durch Kondensation des Dinitrokörpers mit Phenylisocyanat erhielt ich den 2,4-Dinitrophenyl-1-aminonaphtyl-8-phenylharnstoff (XXXI), welcher als das Analogon von dem schon von Sachs und Damm[19] dargestellten 8-Aminonaphtyl-1-phenylharnstoff (XXXII) zu bezeichnen ist.

XXXI



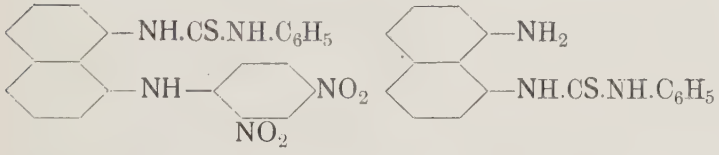
XXXII



18. Annal. d. Chemie, 365, 156—158 (1908); vergl. Schwabacher, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut 1909.

19. Annal. d. Chemie, 365, 149 (1908); vergl. Damm, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut 1910.

Mit Phenylsenföl gelang es mir nur, ein Produkt zu gewinnen, nämlich Phenyl-dinitrophenyl-(2,4)-1-amino-naphtyl-8-thioharnstoff (XXXIII). Diese Verbindung entspricht dem Phenyl-8-amino-naphtyl-1-thioharnstoff (XXXIV), der von Sachs und Damm[20] durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Naphtylendiamin in Benzollösung in der Kälte dargestellt wurde. Mit dem Dinitrokörper erfolgt die Reaktion langsamer. Ich mußte die beiden Komponenten in Chloroformlösung mindestens 20 Stunden am Rückflußkühler kochen. Ringschlüsse waren hierbei nicht zu erzielen.



Versuche, den Dinitrokörper mit Schwefelkohlenstoff zu kondensieren, führten nicht zum Ziel. Die beiden Komponenten scheinen nicht mit einander zu reagieren.

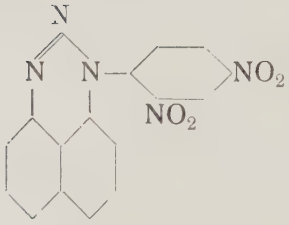
Dagegen trat mit seleniger Säure eine glatte Reaktion ein; es entstand ein fast schwarzes, schwer lösliches Produkt; seine Analysen führten aber zu keinem positiven Ergebnis.

Schließlich versuchte ich, den Dinitrokörper zu diazotieren, und erhielt dadurch eine Substanz, die schöne, schwarzrote, beim Erhitzen leicht verpuffende Kristalle aus Chloroform lieferte. Der Körper wurde bis jetzt noch nicht analysiert, aber da er kein Chlor enthält, kann er kein Diazoniumsalz sein. Vielleicht hat er die Konstitution (XXXV), welche der des Azimids (I Seite 10) de Aguiars analog ist.

---

20. Annal. d. Chemie, 365, 144 (1908); vergl. Damm, Inaugural-Dissertation am hiesigen Institut 1910.

XXXV



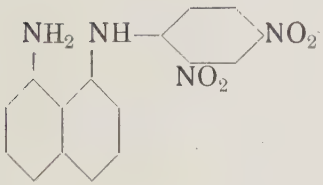
Sehr interessant ist das Verhalten der im vorstehenden erwähnten Kondensationsprodukte des Dinitrokörpers gegen konzentrierte Schwefelsäure. Aus der angefügten Tabelle A ergibt sich folgende Regelmäßigkeit: Die Substanzen, die im Naphtalinkern ein Ringsystem in Peristellung enthalten, bilden mit konzentrierter Schwefelsäure farbige Lösungen, deren Färbung in den meisten Fällen durch Erwärmen verstärkt wird. Dagegen hellen sich die Lösungen der Substanzen, die keinen Ring in Peristellung enthalten, beim Erwärmen in ihrer Farbe auf.

C. Experimenteller Teil.

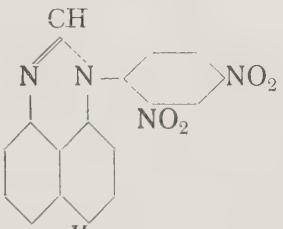
Darstellung von Abkömmlingen des 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amins.

I. Einwirkung von Monocarbonsäuren auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin.

1. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin (I) mit Ameisensäure; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-perimidin (II):



I



II

1 g Dinitrokörper[21] wurde mit 10 ccm wasserfreier Ameisensäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die Lösung abgekühlt war, schied sich auf Zusatz von Wasser ein rotbraunes Pulver aus; seine Menge betrug nach dem Filtrieren und Trocknen 0,85 g.

Wurde das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis es nur

21. Annal. d. Chemie, Bd. 365, 166 (1908).

noch schwach sauer reagierte, so fiel noch 0,1 g eines roten (etwas helleren) Pulvers aus. Der Niederschlag wurde in Methylalkohol gelöst, die Lösung vom ungelösten Rückstand abfiltriert, bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, dann wieder erhitzt, bis alles in Lösung war, und stehen gelassen. Nach einiger Zeit kristallisierten 0,5 g dunkelbraune Kristalle aus, die — nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum — bei 175 Grad[22] schmolzen und sich bei 265° zersetzten.

Die Substanz ist in Ammoniak und Kalilauge unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure ist sie in der Kälte ziemlich schwer mit brauner Farbe, in der Hitze viel leichter — mit etwas hellerer Farbe — löslich. Zur Analyse wurde sie mindestens viermal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1672 g Subst.: 0,3734 g CO_2; 0,0500 g H_2O.
0,2138 g Subst.: 0,4752 g CO_2; 0,0566 g H_2O.
0,1840 g Subst.: 0,4106 g CO_2; 0,0492 g H_2O.
0,2374 g Subst.: 35 ccm N (20°, 756 mm)[23].

Für $C_{17}H_{10}O_4N_4$:
Ber.: C 61,06; H 3,02; N 16,77.
Gef.: C 60,91; 60,62; 60,86; H 3,34; 2,96; 2,99; N 16,84.

Pikrat des 2,4-Dinitrophenyl-perimidins.

Das Pikrat fällt sogleich in orangeroten Kristallen aus, wenn man die Lösung der freien Base in Methylalkohol zu einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure fügt. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man Nädelchen

22. Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
23. Der Stickstoff wurde in allen Analysen über 33%iger Kalilauge abgelesen.

vom Schmelzpunkt 232°, beim Umkristallisieren aus Amylalkohol hellgelbe Kristalle, die etwas tiefer schmolzen.

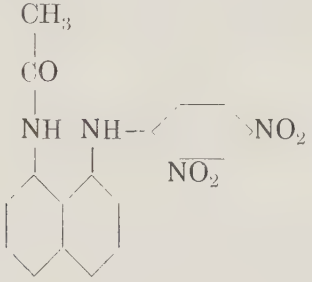
0,0844 g Subst.: 13 ccm N (17,5°, 758 mm).

Für $C_{23}H_{13}O_{11}N_7$:

Ber.: N 17,41.

Gef.: N 17,84.

2. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Essigsäure; Darstellung von 8-Acetylamino-1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-naphtalin:



1,6 g Dinitrokörper wurden in 20 ccm Essigsäureanhydrid in der Hitze gelöst. Nachdem die Lösung abgekühlt war, kristallisierte eine gelbe Substanz aus. Diese erwies sich, abfiltriert und getrocknet, ohne weitere Behandlung als analysenrein. Die Ausbeute betrug 1,3 g; der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 237°. Sie löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und läßt sich gut aus Alkohol umkristallisieren. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgelber Färbung; beim Erhitzen wird die Lösung farblos.

0,1652 g Subst.: 21,6 ccm N (18°, 770 mm).

0,1674 g Subst.: 0,3624 g CO_2; 0,0570 g H_2O.

Für $C_{18}H_{14}O_5N_4$:

Ber.: C 58,99; H 3,85; N 15,31.

Gef.: C 59,04; H 3,80; N 15,34.

Nitrierung des 8-Acetylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalins; Darstellung von 8-Acetylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-x,x-dinitro-naphtalin.

Zur Nitrierung wurden 2 g Acetylderivat in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure unter äußerer Eiskühlung allmählich — im Verlauf von ca. 20 Minuten — eingetragen. Als fast alles gelöst war, wurde die Flüssigkeit in $^1/_2$ Liter eiskaltes Wasser hinein filtriert. Hierbei fiel sofort ein orangerotes Pulver aus, das sich auf dem Boden des Gefäßes sammelte. Es wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und schließlich im Trockenschrank getrocknet.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,1 g.

Es besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus zwei Körpern; denn beim Umkristallisieren aus verdünntem Aceton kristallisierte zuerst eine gelbe kristallinische Substanz aus, während ein roter, amorpher Körper, der bisher noch nicht analysenrein erhalten werden konnte, sich aus der Mutterlauge bei längerem Stehen absetzt. Das gelbe Produkt wurde noch zweimal aus verdünntem Aceton umkristallisiert. Die so erhaltenen gelben Kristalle (0,3 g) schmolzen, in Kapillarröhrchen erhitzt, bei 248° und verpufften bei höherer Temperatur. Ihre Analyse gab annähernd richtige Zahlen zu der Formel

$$(NO_2)_2.C_{10}H_4\begin{matrix}\diagup NH.CO.CH_3\\ \diagdown NH.C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$$

0,1436 g Subst.: 0,2468 g CO_2; 0,0340 g H_2O.

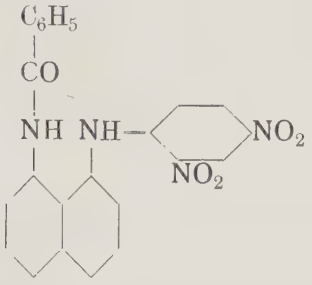
Für $C_{18}H_{12}O_9N_6$:

Ber.: C 47,35; H 2,65.

Gef.: C 46,88; H 2,64.

Die Substanz löst sich in verdünntem Aceton mit karminroter Farbe. Die Lösung des oben erwähnten roten amorphen Produktes ist etwas gelber gefärbt.

3. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Benzoesäure; Darstellung von 8-Benzoylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin.



20 ccm Benzoylchlorid wurden zum Sieden erhitzt und 2 g Dinitrokörper allmählich zugegeben. Es fand eine heftige Gasentwicklung statt, und nach kurzer Zeit schied sich ein gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann gekühlt und von den ausgeschiedenen gelben Kristallen abfiltriert. Deren Menge betrug nach dem Waschen mit Alkohol 2,3 g.

Die Substanz ist in Chloroform, Alkohol, Aceton und Amylalkohol schwer löslich, in Essigester und Methylalkohol fast unlöslich; in Eisessig und Xylol ist sie ziemlich gut löslich; leicht löst sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bernsteingelber Farbe, die beim Erhitzen viel heller wird.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Sie schmolz bei 271—272 °.

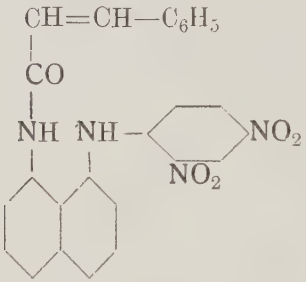
0,1342 g Subst.: 15,6 ccm N (22 °, 754 mm).

Für $C_{23}H_{16}O_5N_4$:

Ber.: N 13,09.

Gef.: N 13,13.

4. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Zimtsäure; Darstellung von 8-Cinnamoylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin:



1 g Dinitrokörper wurde mit ca. 5 ccm Zimtsäurechlorid in einem Probierröhrchen versetzt und die Mischung auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich rasch gelb und wurde nach $^1/_2$ Stunde abgekühlt und auf Ton gestrichen. Die so erhaltene Substanz enthielt Chlor. Um dieses zu entfernen, wurde das Produkt in 200 ccm Eisessig gelöst, die Lösung abgekühlt und mit Ammoniak gefällt. Dabei wurden 1,2 g gelbe Kristalle gewonnen.

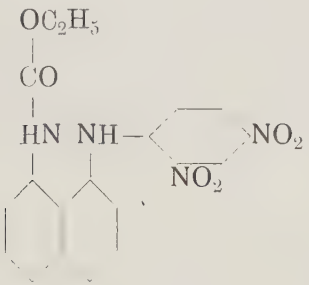
Die neue Substanz löst sich leicht in Nitrobenzol und Pyridin, gut in Aceton, Amylalkohol, Eisessig und Xylol, schwer in Chloroform, Alkohol, Essigäther, Benzol und Methylalkohol; in Petroläther wie in Natronlauge ist sie fast unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit bernsteingelber Farbe, die beim Erhitzen etwas heller wird. Sie läßt sich gut umkristallisieren: 1. aus Nitrobenzol durch Zusatz von Ligroin oder Petroläther, 2. aus Xylol, allein oder durch Zusatz von Petroläther, 3. aus Pyridin durch Zusatz von Petroläther, 4. aus Eisessig durch Zusatz von Wasser.

Zur Analyse wurde sie zweimal aus Xylol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 258—259°.

0,1422 g Subst.: 0,3462 g CO_2; 0,0536 g H_2O.
0,1242 g Subst.: 14,0 ccm N (23°, 754 mm).
Für $C_{25}H_{18}O_5N_4$:
Ber.: C 66,05; H 3,99; N 12,34.
Gef.: C 66,40; H 4,21; N 12,66.

II. Einwirkung von Kohlensäurederivaten auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin.

1. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Chlorkohlensäureäthylester; Darstellung von Carboxäthyl-2,4-dinitrophenyl-naphtylendiamin (8-1):



1 g Dinitrokörper wurde mit 10 g Chlorkohlensäureäthylester im Bombenrohr 17 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten des Gemisches befanden sich schöne orangefarbige Blättchen an der Wand des Rohres, und beim Oeffnen machte sich ziemlich starker Druck bemerkbar. Durch Abfiltrieren des Rohrinhalts wurden 1,1 g orangefarbige Kristalle erhalten, die bei 184—185° schmolzen und sich zwischen 260—270° zersetzten.

Die Substanz ist in Chloroform, Benzol und Methylalkohol leicht löslich und läßt sich leicht aus Chloroform durch Verdünnen mit Petroläther oder aus Methylalkohol durch Verdünnen mit Wasser umkristallisieren.

Zur Reinigung für die Analyse wurde sie in 40 ccm Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

0,1462 g Subst.: 0,3078 g CO_2; 0,0530 g H_2O.

0,1522 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 754 mm).

Für $C_{19}H_{16}O_6N_4$:

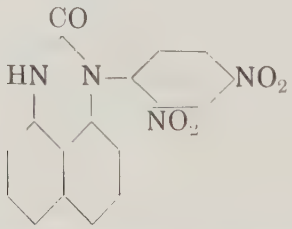
Ber.: C 57,55; H 4,07; N 14,15.

Gef.: C 57,42; H 4,05; N 14,20.

Chlorkohlensäureester wirkt auf den Dinitrokörper schon bei Zimmertemperatur ein. 0,2 g Dinitrokörper und 2 ccm Chlorkohlensäureester wurden in einer Stöpselflasche gemischt. Beim Stehen färbt sich der rote Dinitrokörper allmählich gelb. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde der Inhalt abfiltriert und gut mit Petroläther ausgewaschen. So wurden 0,26 g gelbe Kristalle, also quantitative Ausbeute, erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 182—184°.

Die Substanz enthält eine reichliche Menge Chlor. Sie ist in Chloroform fast unlöslich, dagegen löslich in Eisessig, läßt sich aber aus diesem nicht umkristallisieren, ohne daß Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Verhalten der Carboxäthyl-2,4-dinitrophenyl-naphtylen-diamin (8—1) beim Erhitzen unter vermindertem Druck; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-dihydroperimidon:



1,5386 g Carboxäthyl-2,4-dinitrophenyl-naphtylen-diamin (8—1) wurde in einem Saugglaschen unter 10—12 mm Druck

auf 193° (siedendes Dimethylanilin) erhitzt. Die Substanz schmolz zuerst zu einer dunkelroten Flüssigkeit, dann entwichen Bläschen, und nach 1 Stunde und 20 Minuten erstarrte die Masse in Form von roten Kristallen an der Wand des Gläschens.

1,5386 g verloren bei dem Prozeß 0,1712 g.

Für $C_{17}H_{10}O_5N_4 + C_2H_5OH$:

Ber.: C_2H_5OH 11,61.

Gef.: C_2H_5OH 11,13.

Die Kristalle wurden in 100 ccm Xylol gelöst. Es kristallisierten beim Erkalten 0,97 g glänzende, rote Kristalle in Form von dreieckigen Prismen aus; diese wurden abfiltriert und gut mit Petroläther gewaschen.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr färbten sie sich gegen 150° dunkel und schmolzen bei 267—268° unter Zersetzung.

Beim Umkristallisieren aus Amylalkohol wurden kupferfarbene Nadeln und aus Pyridin beim Verdünnen mit Petroläther sehr lange, haarförmige Nadeln erhalten.

Die Substanz ist schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol und Benzol, etwas leichter löslich in Eisessig und noch leichter in Amylalkohol und Xylol. Auch in Pyridin und Nitrobenzol ist sie leicht löslich.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich ziemlich leicht mit hellgelber Farbe, die durch Erhitzen hellkarminrot wird.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Xylol umkristallisiert und durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum auf 100° getrocknet. Hierbei entwich das Xylol, und es hinterblieb eine schwarzrote kristallinische Substanz.

0,2078 g nahmen um 0,0260 g ab.

Für $C_{17}H_{10}O_5N_4 + {}^1/_2(C_8H_{10})$:

Ber.: ${}^1/_2(C_8H_{10})$ 13,15.

Gef.: ${}^1/_2(C_8H_{10})$ 12,51.

0,1358 g Subst.: 19 ccm N (21°, 765 mm).

Für $C_{17}H_{10}O_5N_4$:
Ber.: N 16,01.
Gef.: N 16,12.

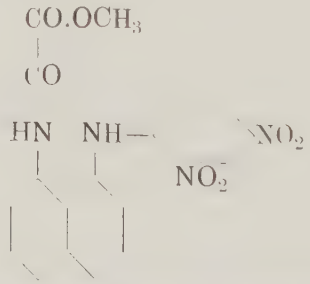
2. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Phosgen:

Die Darstellung des zyklischen Harnstoffes gelingt auch, wenn man Phosgen auf den Dinitrokörper längere Zeit einwirken läßt.

In einer Stöpselflasche wurden 0,2 g Dinitrokörper in 20 ccm Eisessig gelöst, dann 0,4 g essigsaures Natron, auch in ein wenig Eisessig gelöst, zugegeben und nach dem Abkühlen der Mischung 2 ccm Phosgenlösung (20 % in Toluol) hinzugefügt. Das Ganze wurde 9 Tage stehen gelassen und dann abfiltriert. Das so gewonnene rote kristallinische Pulver (0,1 g) verhielt sich nach dem Umkristallisieren aus Xylol wie die Substanz vorher. Beim Zusatz von Wasser zum Filtrat fielen noch weitere 0,1 g aus.

III. Einwirkung von Dicarbonsäuren auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin.

1. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Oxalsäure-methylester; Darstellung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-oxalsäure-methylester-naphtalid (8):



1 g Dinitrokörper wurde mit 10 g Oxalsäure-methylester im Bombenrohr sieben Tage lang auf 100° erhitzt.

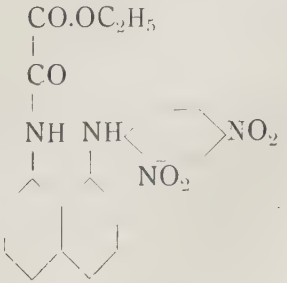
Nach dem Erkalten befand sich im Rohr, das beim Oeffnen keinen Druck zeigte, ein Gemisch von einem neuen Körper und dem unverändert gebliebenen überschüssigen Oxalsäureester. Der Rohrinhalt wurde mit ca. $^1/_2$ Liter Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbad ausgekocht, um den Ueberschuß des Esters zu entfernen. Es wurde dann filtriert und gut mit heißem Wasser gewaschen. Es blieben 1,15 g eines braunen kristallinischen Pulvers auf dem Filter. Die Substanz wurde in 100 ccm Aceton gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt. Beim Verdünnen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und bei nochmaligem kurzen Erhitzen fiel die Substanz schon in der Hitze in flockigen Kristallen aus, die nach 3 Stunden abfiltriert wurden. Es waren 0,76 g gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 209—210 °.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus verdünntem Aceton umkristallisiert.

0,1236 g Subst.: 0,2500 g CO_2; 0,0404 g H_2O.
0,1722 g Subst.: 0,3484 g CO_2; 0,0522 g H_2O.
0,1868 g Subst.: 22 ccm N (18 °, 758,5 mm).

Für $C_{19}H_{14}O_7N_4$:
Ber.: C 55,59; H 3,44; N 13,66.
Gef.: C 55,16; 55,18; H 3,66; 3,39; N 13,62.

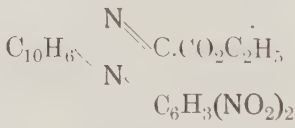
2. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Oxalsäure-äthylester; Darstellung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-oxalsäure-äthylester-naphtalid (8):



4 g Dinitrokörper wurden mit 40 ccm Oxalsäure-äthylester im Bombenrohr sieben Tage lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich schöne, lange, gelbe Nadeln an der Wand des Rohres. Beim Oeffnen des Rohres machte sich kein Druck bemerkbar. Der Rohrinhalt ergab filtriert 3,02 g dunkelgelbe Kristalle. Diese bildeten nach dem Umkristallisieren aus Essigester unter Anwendung von Tierkohle schöne hellgelbe Nadeln, die bei 191—192° ohne Zersetzung schmolzen.

0,1890 g Subst.: 0,3902 g CO_2; 0,0632 g H_2O.
0,1706 g Subst.: 19,6 ccm N (16°, 753 mm).
Für $C_{20}H_{16}O_7N_4$:
Ber.: C 56,58; H 3,80; N 13,21.
Gef.: C 56,31; H 3,74; N 13,30.

Aus der Mutterlauge wurden durch Abdampfen noch 2,5 g einer kristallinischen Substanz erhalten, welche aus einem Gemisch von gelben und roten Kristallen bestand. Die roten Kristalle ließen sich jedoch wegen ihrer leichten Löslichkeit schwer von den gelben trennen. Sie scheinen ungefähr 20° tiefer zu schmelzen, und ihre Analyse gab annähernd richtige Zahlen zu der Formel:



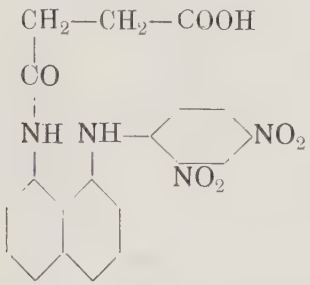
0,1442 g Subst.: 0,3080 g CO_2; 0,0462 g H_2O.
0,1388 g Subst.: 16,6 ccm N (16°, 763 mm).
Für $C_{20}H_{14}O_6N_4$:
Ber.: C 59,09; H 3,47; N 13,80.
Gef.: C 58,25; H 3,58; N 14,03.

Es wurde versucht, die zuletzt genannte Verbindung aus dem Dinitrokörper und Oxalsäureäthylester in der Weise zu erhalten, daß die Komponenten unter Anwendung eines Kondensationsmittels, und zwar von Zinkchlorid, erhitzt

wurden, doch ohne Erfolg. Es bildeten sich immer als Hauptprodukt die oben beschriebenen gelben Kristalle.

Verseift man die gelben Kristalle mittels kochender Salzsäure, so erhält man den Dinitrokörper wieder.

3. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Bernsteinsäure; a) Darstellung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-bernsteinsäure-semi-8-naphtalid.



Eine Lösung von 3,2 g Dinitrokörper in 100 ccm Eisessig wurde mit 1 g Bernsteinsäure-anhydrid, auch in wenig Eisessig gelöst, in der Hitze versetzt, die Mischung kurze Zeit gekocht, dann abgekühlt und nach dem Erkalten Wasser zugefügt. Dabei fiel ein hellgelbes kristallinisches Pulver aus (Ausbeute: 3,4 g), das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, hellgelbe flockige Nädelchen bildete.

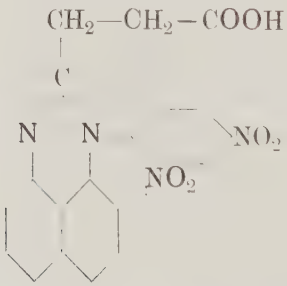
Die Substanz löst sich leicht in Alkohol mit rotgelber Farbe, in Methylalkohol, Essigsäure und Aceton mit gelber Farbe. Sie ist schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether, etwas in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. In Ammoniak löst sie sich sehr leicht mit hellgelber Farbe und in Kalilauge mit roter Farbe. In verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist sie schwer löslich, in konzentrierter

Schwefelsäure leicht löslich mit roter Farbe, die beim Erhitzen hellgelb wird.

Zur Analyse wurde die Substanz mindestens viermal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Beim Erhitzen im Kapillarrohr färbt sie sich rot bei 190° und schmilzt bei 227° unter Zersetzung. Beim mehrstündigen Erwärmen im Vakuum bei 127° nahm die Substanz um ca. 8,2% an Gewicht ab.

Für 1 Mol. Kristallalkohol berechnet sich 9,79%.
0,1758 g Subst. verloren 0,0144 g.
0,4209 g Subst. verloren 0,0343 g.
Für $C_{20}H_{16}O_7N_4 + C_2H_5OH$:
Ber.: C_2H_5OH 9,79.
Gef.: C_2H_5OH 8,19; 8,15.
0,1690 g Subst.: 0,3490 g CO_2; 0,0608 g H_2O.
0,1638 g Subst.: 19,4 ccm N (23°, 760 mm).
0,1140 g Subst.: 13,2 ccm N (21°, 764,5 mm).
Für $C_{20}H_{16}O_7N_4$:
Ber.: C 56,59; H 3,80; N 13,21.
Gef.: C 56,32; H 4,02; N 13,42; 13,32.

b) Darstellung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-perimidyl-2-propionsäure.



Wurden die beiden oben erwähnten Komponenten: Bernsteinsäure-anhydrid und der Dinitrokörper längere Zeit er-

hitzt, etwa vier Stunden am Rückflußkühler, so bildete sich statt eines gelben ein rotes, in Alkohol schwerer lösliches Kondensationsprodukt; Ausbeute 3,5 g. Diese Substanz wurde in derselben Weise wie die gelbe ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. So bildete sie schöne rote Kristalle (2,4 g), die bei 227° unzersetzt schmolzen.

Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Eisessig und Aceton mit gelber Farbe; in Benzol, Alkohol und Methylalkohol schwer. In Aether und Wasser ist er fast unlöslich; auch in Ammoniak selbst in der Hitze und in kalter Kalilauge ist er unlöslich, dagegen löst er sich leicht mit roter Farbe in heißer Kalilauge. Ebenso löst er sich, wenn auch schwer, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber, beim Erhitzen etwas grüner werdender Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkristallisiert und so in schönen, ziemlich großen gelben Kristallen gewonnen, die $^1/_2$ Mol. Benzol enthielten. Bei mehrstündigem Erwärmen im Vakuum auf 125° entwich das Kristallbenzol, und es hinterblieb eine rote Substanz.

0,1854 g Subst. verloren 0,0168 g.

Für $C_{20}H_{14}O_6N_4 + {}^1/_2(C_6H_6)$:

Ber.: $^1/_2(C_6H_6)$ 8,77.

Gef.: $^1/_2(C_6H_6)$ 9,06.

0,1686 g Subst.: 0,3642 g CO_2; 0,0510 g H_2O.

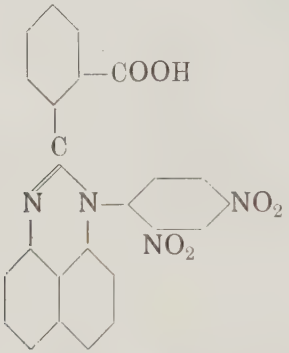
0,1672 g Subst.: 20,4 ccm N (21°, 760 mm).

Für $C_{20}H_{14}O_6N_4$:

Ber.: C 59,09; H 3,47; N 13,80.

Gef.: C 58,92; H 3,38; N 13,96.

4. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Phtalsäure; Darstellung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin.



Eine Lösung von 1,6 g Dinitrokörper in 45 ccm Eisessig wurde mit 0,8 g Phtalsäure-anhydrid, auch in ein wenig Eisessig gelöst, in der Hitze versetzt und das Reaktionsgemisch für kurze Zeit gekocht, bis ein gelber kristallinischer Niederschlag in der Hitze ausfiel. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und im Dampfschrank getrocknet.

Die so erhaltene kristallinische gelbe Substanz (2,1 g) schmolz bei 297° und war ohne weitere Nachbehandlung analysenrein.

Sie läst sich gut aus Eisessig (1:140) oder Pyridin umkristallisieren. In Anilin und Pyridin löst sie sich leicht, dagegen ist sie in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Ligroin, Essigester, Methylalkohol fast unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz ziemlich leicht mit dunkelblauer Farbe, die sich beim Erhitzen in dunkelrot verwandelt.

0,1856 g Subst.: 0,4310 g CO_2; 0,0516 g H_2O.
0,1950 g Subst.: 0,4510 g CO_2; 0,0556 g H_2O.
0,1554 g Subst.: 17,2 ccm N (16°, 745 mm).

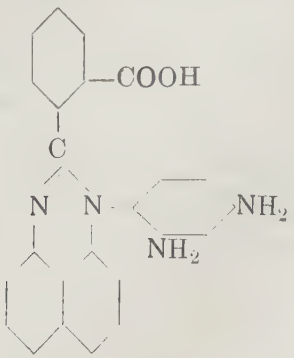
Für $C_{24}H_{14}O_6N_4$:

Ber.: C 63,41; H 3,11; N 12,34.
Gef.: C 63,33; 63,08; H 3,11; 3,19; N 12,67.

Reduktion des 1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin zu 1-(2,4-diaminophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin.

2 g 1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin wurden mit 200 ccm Eisessig versetzt und in die Mischung 6 g Zinkstaub in der Hitze allmählich eingetragen. Das Reaktionsgemisch, das sich hierbei dunkelbraun färbte, wurde 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis es ganz hell war, dann von überschüssigem Zinkstaub abfiltriert und bis auf ein Drittel seines Volumens eingedampft. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte etwas essigsaures Zink aus. Dies wurde abfiltriert und die Base durch Zusatz von Ammoniak unter Eiskühlung ausgefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2 g. Um die so erhaltene, noch zinkhaltige Base zu reinigen, wurde der gesamte Niederschlag in 50 proz. Essigsäure gelöst und die Base mit Ammoniak wieder ausgefällt. Beim Wiederholen dieses Prozesses fiel ein zuerst beinahe weißer Niederschlag aus, der sich rasch hellbraun färbte. Er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene hellbraune Pulver (0,7 g) schmolz selbst bei 340° noch nicht. Die Substanz ist leicht löslich in Essigsäure, aber schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich ziemlich schwer in konzentrierter Schwefelsäure mit hellbrauner Farbe, welche durch Erhitzen braunrot wird.

Die Analysen gaben annähernd richtige Zahlen zu der Formel:



Analysen:

0,1914 g Subst.: 0,5084 g CO_2; 0,0880 g H_2O.

0,1546 g Subst.: 0,4110 g CO_2; 0,0700 g H_2O.

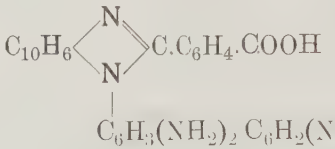
Für $C_{24}H_{18}O_2N_4$:

Ber.: C 73,06; H 4,60.

Gef.: C 72,45; 72,50; H 5,14; 5,07.

Wegen ihrer Unbeständigkeit ließ sich die Substanz in reinem Zustand nicht erhalten.

Pikrat des 1-(2,4-Diaminophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidins:



$C_{10}H_6$ N C.C_6H_4.COOH N

$C_6H_3(NH_2)_2$ $C_6H_2(NO_2)_3$.OH.

1 g 1-(2,4-Diaminophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin wurde in 50proz. Essigsäure gelöst und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zugegeben. Es fiel sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 0,6 g wog und bei 220° schmolz. Beim Umlösen aus Eisessig blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0,1808 g Subst.: 0,3830 g CO_2; 0,0558 g H_2O.

0,1418 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 767 mm).

Für $C_{30}H_{21}O_9N_7$:

Ber.: C 57,76; H 3,40; N 15,73.

Gef.: C 57,77; H 3,45; N 15,51.

IV. Einwirkung von Formaldehyd, Ketonen und Acetessigester auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin.

1. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Formaldehyd.

2 g Dinitrokörper wurden in 120 ccm siedendem Eis-

essig gelöst, 15 ccm verdünnte Salzsäure zu der bis auf 60° abgekühlten Lösung zugegeben, wobei die Lösung heller wurde, und zuletzt 15 ccm Formaldehyd (35 proz. Lösung) zugefügt.

Es fiel sofort ein roter Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf Ton 1,6 g wog. Die so gewonnene Substanz enthielt eine reichliche Menge Chlor und dürfte als Salzsäuresalz zu bezeichnen sein. Um die freie Base zu gewinnen, wurde der Niederschlag in 30 ccm Anilin unter Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung mit 80 ccm Alkohol versetzt, dann abfiltriert und der Filterrückstand gut mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene rote Pulver (1,25 g) wurde in 25 ccm Pyridin gelöst, die Lösung mit Petroläther gefällt und abfiltriert. Der Filterrückstand wurde mit ca. 50 ccm Petroläther marceriert, nochmals abfiltriert und schließlich gut mit Petroläther gewaschen.

Die Substanz ist leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, schwerer in Chloroform, Aceton und Essigester. In den übrigen organischen Lösungsmitteln z. B. Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol, Eisessig und Xylol ist sie fast unlöslich. In verdünnten Säuren und in Natronlauge (auch in alkoholischer) ist sie unlöslich. Sie löst sich schwer in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkler Bernsteinfarbe, beim Erhitzen der Lösung tritt leicht Verkohlung ein. In fester Form erhitzt, verpufft sie, ohne zu schmelzen.

0,1558 g Subst.: 0,3564 g CO_2; 0,0520 g H_2O.

0,1546 g Subst.: 22,3 ccm N (24°, 759 mm).

Für $C_{18}H_{12}O_4N_4$:

Ber.: C 62,05; H 3,48; N 16,10.

Gef.: C 62,39; H 3,73; N 16,25.

Für das Ausgangsmaterial:

Ber.: C 59,21; H 3,73; N 17,29.

Um die Größe des Moleküls zu bestimmen, wurde die Gefrierpunktserniedrigung in einer Lösung von Phenol festgestellt.

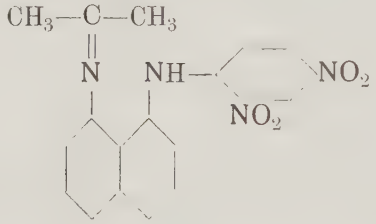
0,1218 g Subst. in 22,83 g Phenol; 0,13° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Für $C_{18}H_{12}O_4N_4$:

Ber.: 348.

Gef.: 308.

2. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Aceton; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetons:



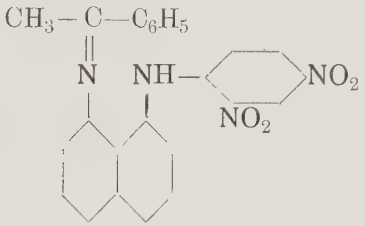
1 g Dinitrokörper wurde mit 50 ccm Aceton 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde dann bis auf ungefähr 20 ccm eingedampft und stehen gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich gelbe Kristalle aus. Diese wurden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen; Ausbeute: 0,5 g. Die Substanz läßt sich gut aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkristallisieren.

In reinem Zustand ist sie hellgelb und schmilzt bei 166 bis 167°; sie ist mehr oder weniger löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; aber sie zersetzt sich sehr leicht und liefert dabei den Dinitrokörper wieder, zum Beispiel beim Lösen in Essigsäure oder bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich ziemlich leicht mit hellbraungelber, sich beim Erhitzen aufhellender Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert.

0,1304 g Subst.: 0,2996 g CO_2; 0,0528 g H_2O.
0,1376 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 757 mm).
Für $C_{19}H_{16}O_4N_4$:
Ber.: C 62,61; H 4,42; N 15,39.
Gef.: C 62,66; H 4,53; N 15,79.

3. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Acetophenon; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetophenons.



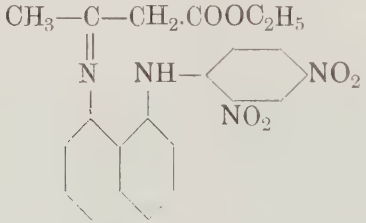
0,5 g Dinitrokörper wurden in 2,5 ccm Acetophenon heiß gelöst. Nach 18stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Mischung mit 10 ccm Alkohol versetzt, dann das Ganze ungefähr 6 Stunden stehen gelassen und hierauf abfiltriert. Auf dem Filter blieben 0,43 g rote Kristalle zurück, die nach dem Aufstreichen auf Ton gelb aussahen. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Xylol, Essigester, Toluol, Amylalkohol, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Benzol und Alkohol. Sie ist fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und in Natronlauge. In Eisessig löst sie sich zwar leicht, wird aber beim Kochen zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie leicht löslich mit gelbbrauner Farbe, die beim Erhitzen wenig verändert erscheint.

Zur Analyse wurde das Kondensationsprodukt zweimal aus Amylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 163—164°.

0,1426 g Subst.: 16,8 ccm N (21 °, 750,5 mm).
Für $C_{24}H_{18}O_4N_4$:
Ber.: N 13,15.
Gef.: N 13,30.

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man die beiden Komponenten in demselben Verhältnis 1 Stunde am Rückflußkühler kocht oder 25 Stunden im Bombenrohr auf 100 ° erhitzt.

4. Kondensation von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin mit Acetessigester; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetessigesters:



2 g Dinitrokörper wurden in 20 ccm Acetessigester unter Erwärmen gelöst. Die filtrierte Lösung schied alsbald gelbrote Kristalle aus, die nach zweitägigem Stehen abfiltriert wurden. Ihre Menge betrug 2,2 g; sie schmolzen bei 167 bis 168 °. Auf Zusatz von Alkohol und Wasser zum Filtrat fielen noch weitere 0,16 g des Körpers aus. Beim Umkristallisieren aus Chloroform und Petroläther wurde die Substanz in Konglomeraten von Nadeln erhalten. Das Produkt löst sich leicht in Chloroform, Amylalkohol und Essigester, schwer in Benzol, Methylalkohol und Alkohol und ist in Petroläther fast unlöslich. Es löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, und zwar mit roter Farbe, die

durch Erhitzen etwas heller wird. Beim Lösen in Essigsäure wird die Verbindung aufgespalten.

Zur Analyse wurde die Substanz viermal aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert.

0,1906 g Subst.: 0,4226 g CO_2; 0,0739 g H_2O.

0,1504 g Subst.: 17,2 ccm N (22°, 764 mm).

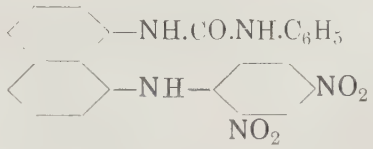
Für $C_{22}H_{20}O_6N_4$:

Ber.: C 60,52; H 4,62; N 12,85.

Gef.: C 60,47; H 4,34; N 13,09.

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man die beiden Komponenten bei Zimmertemperatur miteinander reagieren läßt; 0,5 g Dinitrokörper wurden mit 10 ccm Acetessigester in einer Stöpselflasche gut durchgeschüttelt. Die Mischung blieb mehrere Tage sich selbst überlassen und wurde dann von dem in schönen, großen Kristallen ausgeschiedenen Kondensationsprodukt abfiltriert. Die Substanz war nach dem Pulverisieren orange gefärbt und schmolz, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 167—168°.

V. Einwirkung von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin auf Phenyl-isocyanat; Darstellung von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-phenylharnstoff:



2 g Dinitrokörper wurden in 80 ccm, mit Natrium getrocknetem Xylol unter Erwärmen zur Lösung gebracht und, als alles gelöst war, 0,82 g Phenyl-isocyanat hinzugefügt. Es fiel nach kurzer Zeit ein orange gefärbter kristallinischer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde einige Minuten gekocht, abgekühlt und dann filtriert, und der

Niederschlag gut mit Petroläther gewaschen. Es blieben 2,7 g eines orangefarbenen Pulvers auf dem Filter.

Die Substanz löst sich gut in Essigester (1 : 200), in Eisessig etwas leichter und noch leichter in Nitrobenzol. In Amylalkohol, Xylol, Toluol, Alkohol und Benzol ist sie schwer löslich und in Petroläther, Aether, Natronlauge und Ammoniak unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie leicht löslich mit rotbrauner Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung beinahe farblos.

Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus Eisessig unter Verdünnen mit Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet. Die reine Substanz schmolz bei 229 bis 230°, ohne sich zu zersetzen.

0,1618 g Subst.: 0,3700 g CO_2; 0,0561 g H_2O.

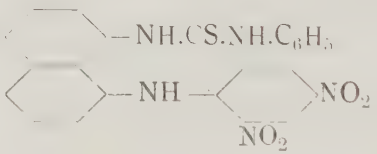
0,1258 g Subst.: 17,4 ccm N (22°, 757 mm).

Für $C_{23}H_{17}O_5N_5$:

Ber.: C 62,28; H 3,86; N 15,81.

Gef.: C 62,36; H 3,88; N 15,69.

VI. Einwirkung von 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin auf Phenylsenföl; Darstellung von Phenyl-(2,4-dinitrophenyl)-1-amino-naphtyl-8-thioharnstoff.



1,5 g Dinitrokörper wurden in 200 ccm getrocknetem Chloroform gelöst und ca. 5 ccm Phenylsenföl zugegeben, das Ganze wurde 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit Petroläther verdünnt, über Nacht stehen gelassen und hierauf abfiltriert, wobei 1,47 g glänzende orangerote Kristalle erhalten wurden. Die Substanz ist in Chloroform,

Essigester, Xylol, Aceton, Amylalkohol leicht löslich, in Benzol etwas schwerer und noch schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. In Petroläther und Natronlauge ist sie so gut wie unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit dunkelgelber Farbe, die sich beim Erhitzen in rot verwandelt.

Zur Analyse wurde der Körper in Chloroform gelöst, mit Tierkohle behandelt, dann dreimal aus Chloroform unter Verdünnen der Lösung mit Petroläther umkristallisiert und durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 182°.

0,1190 g Subst.: 0,2616 g CO_2; 0,0408 g H_2O.
0,1176 g Subst.: 0,2574 g CO_2; 0,0420 g H_2O.
0,0751 g Subst.: 0,0369 g $BaSO_4$:

Für $C_{23}H_{17}O_4N_5S$:
Ber.: C 60,10; H 3,73; S 6,98.
Gef.: C 59,96; 59,70; H 3,83; 3,99; S 6,75.

VII. Einwirkung von seleniger Säure auf 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amin.

1 g Dinitrokörper wurde in 70 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 0,4 g seleniger Säure (gelöst in 10 ccm 50proz. Essigsäure) in der Hitze versetzt. Beim Kochen trübte sich nach einigen Minuten die Flüssigkeit. Das Reaktionsgemisch wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und dann filtriert, und der Niederschlag so lange mit heißer 50proz. Essigsäure gewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit farblos war.

Das so entstandene braunschwarze Pulver (0,9 g) wurde in 30 ccm Pyridin gelöst und die Lösung heiß in 100 ccm heißen Alkohol hineinfiltriert. Es fiel sofort ein braunschwarzes Pulver aus; dieses wurde sofort abfiltriert und gut mit heißem Alkohol gewaschen. Dabei erhielt ich 0,65 g braunschwarzes unter 350° nicht schmelzendes Pulver.

Der Körper löst sich leicht in Pyridin und Nitrobenzol, aber in den anderen organischen Lösungsmitteln ist er schwer oder gar nicht löslich. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutziger olivengrüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt er wieder aus.

0,1422 g Subst.: 16,2 ccm N (22°, 757 mm).
0,1506 g Subst.: 0,2708 g CO_2; 0,0358 g H_2O.
0,1024 g Subst.: 0,1846 g CO_2; 0,0250 g H_2O.
Gef.: C 49,04; 49,16; H 2,66; 2,73; N 12,93.

VIII. Diazotieren des 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amins.

1,6 g Dinitrokörper wurden heiß in 50 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wurde etwas abgekühlt, dann mit 2 ccm 5 n/Salzsäure (2 Mol.) und 10 ccm Wasser versetzt, wobei sie sich etwas aufhellte, hierauf bis auf 3—4° abgekühlt und nun allmählich mit 0,6 g Amylnitrit (in 5 ccm Eisessig gelöst) vermischt, unter gutem Umrühren und andauerndem Kühlen auf 3—4°. Die Lösung, die zuerst rotgelb war, färbte sich allmählich rotbraun. Auf Zusatz von Wasser fiel der Diazokörper als schwarzroter Niederschlag aus.

Der neue Körper ist in Pyridin, Chloroform, Nitrobenzol und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Xylol und in Methylalkohol, schwer in Amylalkohol. Er ist ein wenig löslich in Alkali, etwas löslicher in alkoholischer Natronlauge. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit olivengrüner Farbe, die beim Erhitzen dunkelviolett wird.

Er läßt sich gut aus Chloroform, das mit Petroläther verdünnt wird, umkristallisieren, und wird so in ziemlich großen, schwarzroten Kristallen erhalten. Jedoch hatten diese keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmolzen zwischen 220—250° allmählich und verpufften bei höherer Temperatur. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Berlin im März 1909 begonnen und im August 1910 beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Sr. Exzellenz Emil Fischer für das wohlwollende Interesse zu danken, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat. Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Franz Sachs verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir auch während ihrer Ausführung seine wertvolle Unterstützung zu teil werden ließ.

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 5
B. Theoretischer Teil 12
C. Experimenteller Teil: Darstellung von Abkömmlingen des 2,4-Dinitrophenyl-1-amino-naphtyl-8-amins 27
I. Einwirkung von Monocarbonsäuren auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin:
1. Kondensation mit Ameisensäure 27
Pikrat des Dinitrophenyl-perimidins 28
2. Kondensation mit Essigsäure 29
Nitrierung des Acetyl-derivats 30
3. Kondensation mit Benzoesäure 31
4. Kondensation mit Zimmtsäure 32
II. Einwirkung von Kohlensäurederivaten auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin:
1. Kondensation mit Chlorkohlensäure-äthylester 33
Ueberführung des Chlorkohlensäure-äthylester-Produkts in 2,4-Dinitrophenyl-dihydroperimidon 34
2. Kondensation mit Phosgen 36
III. Einwirkung von Dicarbonsäuren auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin:
1. Kondensation mit Oxalsäure-methylester 36
2. Kondensation mit Oxalsäure-äthylester 37
3. Kondensation mit Bernsteinsäure 39
4. Kondensation mit Phtalsäure 42
Reduktion des Phtalsäure-derivats 43
Pikrat des Reduktionsprodukts 44
IV. Einwirkung von Carbonylkörpern auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin:
1. Kondensation mit Formaldehyd 44
2. Kondensation mit Aceton 46
3. Kondensation mit Acetophenon 47

Seite

4. Kondensation mit Acetessigester 48

V. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin 49

VI. Einwirkung von Phenylsenföl auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin 50

VII. Einwirkung von Seleniger Säure auf Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amin 51

VIII. Diazotierung des Dinitrophenyl-amino-naphtyl-amins 52

Lebenslauf.

Ich, Robert Benjamin Forster, protestantischer Konfession, Sohn des verstorbenen Druckereibesitzers John Forster und seiner Ehefrau Mary, geb. Minchen, wurde am 27. Juli 1879 zu Upper Rathmines bei Dublin in Irland geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich in meiner Geburtsstadt auf der „High School Dublin“ und später auf dem „St. Andrews' College“. Nachdem ich im Jahre 1897 das „Entrance-Examination“ zum „Royal College of Science for Ireland“ bestanden hatte, widmete ich mich drei Jahre dem Studium der angewandten Physik und verließ das Institut mit dem Diplom A. R. C. Sc. I. In den nächsten zwei Jahren beschäftigte ich mich mit der Elektrotechnik in England und Irland. Während des Jahres 1902 bekleidete ich in Kanada eine Stellung in der Versuchs-Abteilung der „Canadian General Electric Co.“ und nahm im folgenden Jahre eine Stellung bei der Firma Western Electric Co. in Chicago an.

Im März 1904 heiratete ich Fräulein Muriel Elsie Hasler.

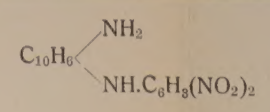
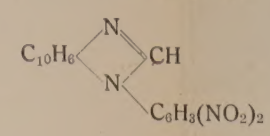
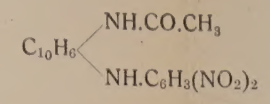
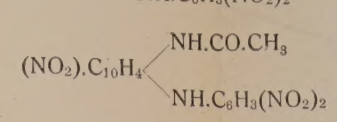
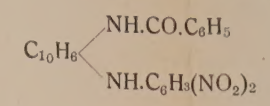
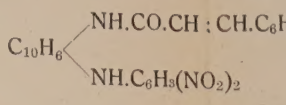
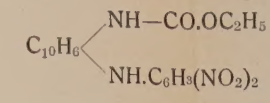
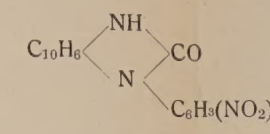
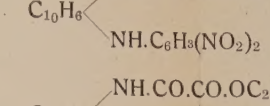
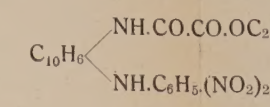
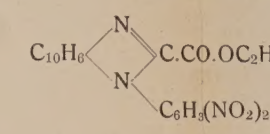
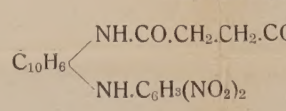
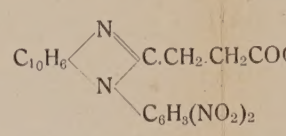
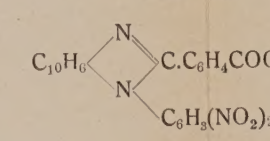
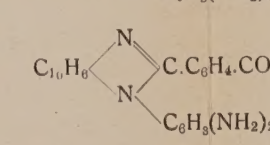
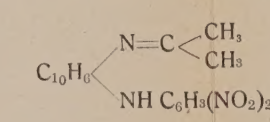
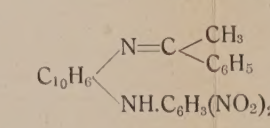
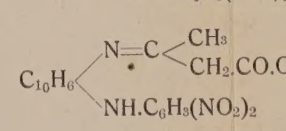
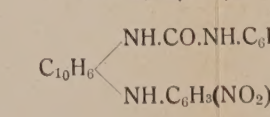
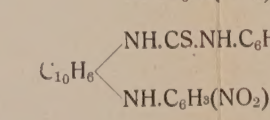
Meine Stellung bei der Western Electric Co. gab ich im Jahre 1905 auf und kehrte nach Irland zurück, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich studierte zwei Jahre in dem Chemischen Laboratorium des Royal College of Science und erhielt das Diplom für angewandte Chemie. Dann nahm ich eine Stellung in der Blackrock Municipal Technical School an und bekleidete sie bis zum Jahre 1908. Von dieser Zeit an beschäftigte ich mich an der Universität Berlin mit dem Studium der Chemie.

Während meiner Studienzeit in Berlin besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Biedermann, Diels, Erdmann, Emil Fischer, Hahn, van 't Hoff, Riehl, F. Sachs und Wichelhaus.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.

Tabelle A.

Tabellarische Uebersicht der dargestellten Verbindungen und ihre Farbenreaktionen mit konz. Schwefelsäure.

Substanz	Schmelzp.- uncorr.	Konstitution	Farbe der Substanz	Farbe der Schwefelsäurelösung	
				In der Kälte	In der Wärme
2,4-Dinitrophenyl-1-aminonaphtyl-8-amin	203,5—204°		rot	dunkelgelb	rot
1—(2-4-Dinitrophenyl)-perimidin	175°		rotbraun	braun	etwas heller
8-Acetylamino-1-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-naphtalin	237°		hellgelb	dunkelgelb	fast farblos
8-Acetylamino-1-(2,4-dinitrophenyl) amino-x-x-dinitro-naphtalin	248°		gelb	hellgelb	
8-Benzoylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin	271—272°		hellgelb	bernsteingelb	viel heller
8-Cinnamoylamino-1-(2,4-dinitrophenyl)-amino-naphtalin	258—259°		gelb	„	etwas heller
Carboxäthyl-2,4-dinitrophenyl-naphtylendiamin (8—1)	184—185°		orangegelb	gelbrot	heller
2,4-Dinitrophenyl-dihydroperunidon	267—268°		schwarzrot s. S. 35	hellgelb	carminrot
1—(2,4-Dinitrophenyl)-amino-oxalsäuremethylester-naphtalid (8)	209—210°		gelb	gelbrot	rot
1—(2,4-Dinitrophenyl-amino-oxalsäure-äthylester-naphtalid (8)	191—192°		„	„	„
1—(2,4-Dinitrophenyl)-perimidyl-2-carbonsäureäthylester			rot	braun	etwas dunkler
1—(2,4-Dinitrophenyl)-amino-bernsteinsäure-semi-8-naphtalid	227°		hellgelb	rot	hellgelb
1—(2,4-Dinitrophenyl)-perimidyl-2-propionsäure	227°		rot	grüngelb	etwas grüner
1—(2-4-Dinitrophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin	297°		hellgelb	blau	dunkelrot
1—(2-4-Diaminophenyl)-2-phenyl-o-carbonsäure-perimidin	unter 340° unschmelzbar		weiß?	hellbraun	braunrot
Kondensationsprodukt mit Formaldehyd	Verpufft		rotes Pulver	dunkelbernsteingelb	dunkler
2,4-Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetons	166—167°		hellgelb	hellbraungelb	etwas heller
2,4-Dinitrophenyl-amino-naphtylimid des Acetophenons	163—164°		rot	gelbbraun	wenig verändert
2,4-Dinitrophenyl-amino naphtylimid des Acetessigesters	167—168°		hellrot	rot	etwas heller
1—(2-4-Dinitrophenyl)-aminonaphtyl-8-phenylharnstoff	229—230°		gelb	rotbraun	fast farblos
Phenyl-(2,4-dinitrophenyl)-1-amino-naphtyl-8-thioharnstoff	182°		orangerot	dunkelgelb	rot
Diazokörper	220—250°?		schwarzrot	olivengrün	dunkelviolett